

⑯ 公表特許公報 (A)

昭63-500803

⑰ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 65/48

識別記号

NQU

庁内整理番号

7602-4J

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

⑱ 公表 昭和63年(1988)3月24日

部門(区分) 3 (3)

(全 10 頁)

⑲ 発明の名称 官能化されたポリフェニレンエーテルならびに製造方法および用途

⑳ 特 願 昭61-504197

㉑ 出 願 昭61(1986)7月23日

㉒ 翻訳文提出日 昭62(1987)3月20日

㉓ 国際出願 PCT/US86/01511

㉔ 国際公開番号 WO87/00540

㉕ 国際公開日 昭62(1987)1月29日

優先権主張 ㉖ 1985年7月24日 ㉗ オランダ(NL) ㉘ 8502116

㉙ 発 明 者 バン・ダー・メール, ロエロフ オランダ、4625、エー・ゼント、バーゲン・オブ・ズーム ジャ  
ン・バン・ゴイエンストラット、21番

㉚ 発 明 者 イエーツ, ジョン・ベニー, サ アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、  
ード エルム・ブレイス、11番

㉛ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カ アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバ  
ンパニイ ーロード、1番

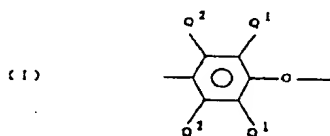
㉜ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

㉝ 指 定 国 AU, BR, DE (広域特許), FR (広域特許), GB (広域特許), IT (広域特許), JP, KR, NL (広域特  
許)

請 求 の 範 囲

(1) 遊離基開始剤を存在させずに、溶融体中のポリフェニレンエーテルを、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重または三重結合および少なくとも1個のカルボン酸、酸無水物、酸アミド、イミド、エステル、アミノまたはヒドロキシ基を有する少なくとも1種の官能化用化合物と混合することからなる、前記ポリフェニレンエーテルの官能化方法。

(2) ポリフェニレンエーテルが複数個の、式：



を有する構造単位からなり、前記単位の各々においてそれぞれ独立して、各  $Q^1$  はそれぞれ独立して、ハロゲン、第1級もしくは第2級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、またはハロ炭化水素オキシ（ただし、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と炭素原子を隔てている）であり、各  $Q^2$  はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、第1級もしくは第2級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、または  $Q^1$  に対して定義したハロ炭化水素オキシである請

求の範囲第1項の方法。

(3) 混合物がポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物に対する衝撃改質用樹脂も含有する請求の範囲第2項の方法。

(4) 混合物がスチレンホモポリマーまたは耐衝撃性ポリスチレンも含有する請求の範囲第2項の方法。

(5) 官能化用化合物が無水マレイン酸、マレイミド類またはフマル酸である請求の範囲第3項の方法。

(6) ポリフェニレンエーテルがポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)類である請求の範囲第3項の方法。

(7) 官能化用化合物が無水マレイン酸である請求の範囲第6項の方法。

(8) 官能化用化合物がフマル酸である請求の範囲第5項の方法。

(9) 衝撃改質用樹脂が、スチレンと少なくとも1種のオレフィンまたは共役ジエンとのブロックまたはトリブロックポリマーであり（共役ジエンブロックはいずれも水素化されていないかまたは部分的もしくは全体的に水素化されている）、かつポリフェニレンエーテル100部につき約50重量部までの量で存在する請求の範囲第5項の方法。

(10) 混合の温度が約230～390℃の範囲以内である請求の範囲第5項の方法。

(11) ポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物の

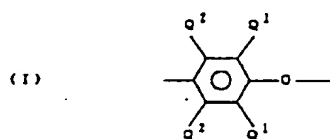
製造方法であって、

(A) 遊離基開始剤を存在させずに、溶融体中の前記ポリフェニレンエーテルの少なくとも一部を、分子構造内に少なくとも1個のカルボン酸、酸無水物、酸アミド、イミド、エステル、アミノまたはヒドロキシ基を有する少なくとも1種の官能化用化合物と混合し、これにより、官能化されたポリフェニレンエーテルを生成させ、次いで

(B) 前記官能化されたポリフェニレンエーテルを少なくとも1種のポリアミドと熔融混合する(ただし、ステレンホモポリマー、耐衝撃性ポリスチレンおよびポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物用の衝撃改質用樹脂の少なくとも1種も前記組成物中にブレンドされることもある)こと

からなる方法。

(12) ポリアミドがナイロン-6またはナイロン-66であり、ポリフェニレンエーテルが複数個の、式：



を有する構造単位からなり、前記単位の各々においてそれぞれ独立して、各 $Q^1$ はそれぞれ独立して、ハロゲン、第1級もしくは第2級の低級アルキル、フェニル、ハロアル

キル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、またはハロ炭化水素オキシ(ただし、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と炭素原子を隔てている)であり、各 $Q^2$ はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、第1級もしくは第2級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、または $Q^1$ に対して定義したハロ炭化水素オキシである請求の範囲第11項の方法。

(13) ステップAの間に衝撃改質用樹脂を組成物中にブレンドする請求の範囲第12項の方法。

(14) 官能化用化合物が無水マレイン酸、マレイミド、順またはフマル酸である請求の範囲第13項の方法。

(15) ポリフェニレンエーテルがポリ(2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)類である請求の範囲第13項の方法。

(16) 組成物中にブレンドされる全ポリフェニレンオキサライドの約90重量%までが官能化されていない請求の範囲第15項の方法。

(17) 官能化用化合物が無水マレイン酸である請求の範囲第15項の方法。

(18) 官能化用化合物がフマル酸である請求の範囲第15項の方法。

(19) 衝撃改質用樹脂が、ステレンと少なくとも1種のオレフィンまたは共役ジエンとのジブロックまたはトリブロックコポリマーであり(共役ジエンブロックはいずれも水素化されていないかまたは部分的もしくは全体的に水

素化されている)、かつポリフェニレンエーテル100部につき約50重量部までの量で存在する請求の範囲第15項の方法。

(20) ステップAの温度が約230~390℃の範囲以内である請求の範囲第15項の方法。

(21) ポリアミドがナイロン-66である請求の範囲第15項の方法。

明 細 書

#### 官能化されたポリフェニレンエーテル ならびに製造方法および用途

本発明はポリフェニレンエーテルの官能化およびそのように官能化されたポリフェニレンエーテルの用途に係る。

ポリフェニレンエーテル(ポリフェニレンオキサライドともいう)と、ナイロン(Nylon)-6、ナイロン-66、ポリ(ニチレンテレフタレート)およびポリ(ブチレンテレフタレート)で例示されるポリアミドまたは線状ポリエステルとを含むさまざまな組成物は、それらの高い溶剤耐性と潜在的にもっている高い衝撃強さの故に重要である。しかしながらこのような組成物は、その中に大きなポリフェニレンエーテル粒子が不完全に分散して存在しており、しかも2つの樹脂相の間に相間相互作用がないため相分離や試験を起こすのが典型的である。

米国特許第4, 315, 086号およびヨーロッパ特許出願第24, 120号によれば、高い衝撃強さと溶剤耐性をもった、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含む組成物は、これら2種のポリマーを、さまざまなオレフィン性もしくはアセチレン性のカルボン酸、その官能性誘導体またはその他の官能化された化合物と、さらに任意に選ばれる耐衝撃性ポリスチレンおよび部分的に水素化されたステレン-ブタジエンブロックコポリマーのような衝撃改質

剤と、共に溶融混合することによって製造しうる。特開昭59-86452号には、遊離基開始剤を必ず存在させて類似のオレフィン性化合物で前処理したポリフェニレンエーテルを用いることによって製造された類似の組成物が記載されている。しかし、さらに高い衝撃強さをもちその他の特性が改良されたこの種の組成物を製造することに対する関心が相変わらず存在するのである。

したがって本発明の基本的な目的は、ポリアミドや線状ポリエステルのようなポリマーとブレンドしたときに相溶性の組成物を形成する官能化されたポリフェニレンエーテルを提供することである。

さらに進んだ目的は、高い衝撃強さと溶剤耐性をもったポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物を提供することである。

その他の目的の一部は目明であり一部は以下で明らかになる。

本発明はその一面において、遊離基開始剤を存在させずに、溶融体中のポリフェニレンエーテルを、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重または三重結合および少なくとも1個のカルボン酸、酸無水物、酸アミド、イミド、エステル、アミノまたはヒドロキシ基を有する少なくとも1種の官能化化合物と混合することからなる、前記ポリフェニレンエーテルの官能化方法に関する。

本発明で使用するポリフェニレンエーテルはよく知られた1群のポリマーである。これらは産業上、特に強靱性お

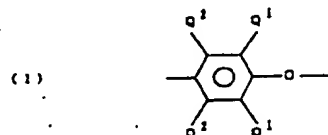
ソアミル、2-メチルブチル、n-ヘキシル、2, 3-ジメチルブチル、2-, 3-または4-メチルペンチルおよび対応するヘプチル基がある。第2級の低級アルキル基の例としてはイソプロピル、sec-ブチルおよび3-ペンチルがある。アルキル基としてはいずれも分枝よりは直鎖が好ましい。各 $Q^1$ がアルキルかフェニル、特に $C_{1-4}$ アルキルで、各 $Q^2$ が水素であることが最も多い。適切なポリフェニレンエーテルはたくさんの特許に開示されている。

ホモポリマーとコポリマーのどちらのポリフェニレンエーテルも包含される。選したホモポリマーは、たとえば2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含有するものである。適切なコポリマーとしてはそのような単位を(たとえば)2, 3, 6-トリメチル1, 4-フェニレンエーテル単位と共に含有するランダムコポリマーがある。ホモポリマーはもちろん、たくさんの選したランダムコポリマーが特許文献に開示されている。

また、分子重、溶融粘度および/または衝撃強さのような性質を変更する炭素部分を含有するポリフェニレンエーテルも包含される。このようなポリマーは特許文献に記載されており、アクリロニトリルやビニル芳香族化合物(たとえばスチレン)のようなビニルモノマーまたはポリスチレンやニラストマーのようなポリマーを公知の方法でポリフェニレンエーテルにグラフトさせて製造しうる。この生成物は通常グラフト化された部分とグラフト化されていない部分との両方を含有する。別の適切なポリマーは、カッ

プリング剤と要求される用途においてエンリニアリングプラスチックとして広く使われている。その発見以来数多くの変形と修正がなされて来ており、それらはすべて、後述のものも含めて本発明に適用できるが後述のものに限定されることはない。

ポリフェニレンエーテルは複数個の、次式を有する構造単位からなる。



ここで、各々独立な前記のそれぞれの単位において、各 $Q^1$ はそれぞれ独立して、ハロゲン、第1級もしくは第2級の低級アルキル(すなわち炭素原子を1個まで含有するアルキル)、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、またはハロ炭化水素オキシ(ただし、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)であり、各 $Q^2$ はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、 $Q^1$ に対して定義した第1級もしくは第2級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、または $Q^1$ に対して定義したハロ炭化水素オキシである。適切な第1級の低級アルキル基の例としてはメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、n-アミル、イ

ブリング剤を公知の方法で2つのポリフェニレンエーテル級のヒドロキシ基と反応させてこのヒドロキシ基とカップリング剤との反応生成物を含有し分子重が高めのポリマーを生成せしめたカップル化ポリフェニレンエーテルである。カップリング剤の例としては低分子量のポリカーボネート、キノン類、複素環式類およびホルマール類がある。

ポリフェニレンエーテルは一般に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したときに、数平均分子重が約3, 000-40, 000の範囲内であり重量平均分子重が約20, 000-80, 000の範囲内である。その固有粘度は、クロロホルム中25°Cで測定して、約0.35-0.8 dl/gの範囲内であることが最も多い。

典型的な場合ポリフェニレンエーテルは少なくとも1種の対応するモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化カップリングによって製造される。特に有用で容易に入手できるモノヒドロキシ芳香族化合物は、2, 6-キシレノール(この場合各 $Q^1$ はメチルで各 $Q^2$ は水素であり、これを用いるとポリマーはポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)と特徴付けられる)、および2, 3, 6-トリメチルフェノール(この場合は各 $Q^1$ と一方向の $Q^2$ はメチルで残りの $Q^2$ は水素である)である。

酸化カップリングによるポリフェニレンエーテルの製造用としてさまざまな触媒系が知られている。触媒の選択に特に制限はなく、公知の触媒のいずれも使用することができる。ほとんどの場合これらは銅、マンガニまたはコバル

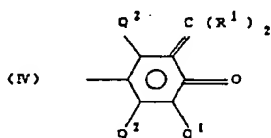
トの化合物のような少なくとも一種の重金属化合物を、通常はさまざまな別の物質と共に含有する。

好ましい触媒系の第1の群は銅化合物を含有するもので構成される。そのような触媒は、たとえば米国特許第3,306,874号、第3,308,875号、第3,914,266号および第4,028,341号に開示されている。それらは、過第一銅または第二銅イオン、ハライド（すなわちクロライド、ブロマイドまたはヨーダイド）イオンおよび少なくとも一種のアミンの組合せである。

マンガン化合物を含有する触媒系は第2の好ましい群を構成する。それらは一般に、二価のマンガンがハライド、アルコキシドまたはフェノキシドのようなアニオンと組合せられているアルカリ性の系である。このマンガンは、ジアルキルアミン、アルカノールアミン、アルキレンジアミン、 $\alpha$ -ヒドロキシ芳香族アルデヒド、 $\alpha$ -ヒドロキシアゾ化合物、 $\omega$ -ヒドロキシアキシム（モノマー性とポリマー性）、 $\alpha$ -ヒドロキシアリールオキシムおよび $\beta$ -グケトンのような一種以上の錯化剤および／またはキレート剤との錯体として存在していることが最も多い。また、公知のコバルト含有触媒系も有用である。ポリフェニレンエーテル製造に適したマンガンおよびコバルト含有触媒系は数多くの特許および刊行物のために業界で公知である。

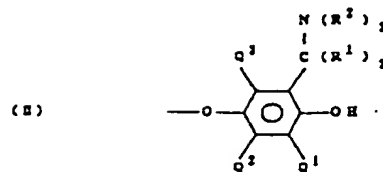
本発明の目的にとって特に有用なポリフェニレンエーテルは、次式の末端基を少なくとも1個有する分子を含むものである。

ルアミンは、ポリフェニレンエーテルに化学的に結合することが多く、1個以上の $Q^1$ 基上の $\alpha$ -水素原子のひとつ置き代わることによって化学結合するのが最も普通である。主要な反応部位はポリマー鎖の末端単位上のヒドロキシ基に隣接する $Q^1$ 基である。その後さらに加工したりおよび／またはブレンドしたりする間にこのアルキル-置換末端基は、おそらくは次式のキノノーメチド型の間体が関与するいろいろな反応を受けうる。

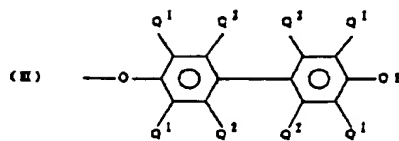


このとき各種の有益な効果に伴うが面強度と他のブレンド成分との相溶性とが改良されることが多い。米国特許第4,054,553号、第4,092,294号、第4,477,649号、第4,477,651号および第4,517,341号参照（これらの開示は引用によって本明細書に含まれるものとする）。

式IIIの $\alpha$ -ヒドロキシビフェニル末端基をもつポリマーは通常、特に第一ハライド-第2級または第3級アミン系において、次式のジフェノキノン副産物が存在する反応混合物から得られる。

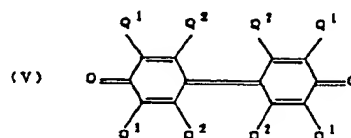


および



ここで、 $Q^1$ と $Q^2$ は既に定義した通りであり、各 $R^1$ はそれぞれ独立して水素かアルキルであるが、ただし両方の $R^1$ 基中の炭素原子の総数は5以下であり、各 $R^2$ はそれぞれ独立して水素か $C_{1-6}$ の第1級アルキル基である。各 $R^1$ が水素で、各 $R^2$ がアルキル、特にメチルか $n$ -ブチルであるのが好ましい。

式IIのアミノアルキルで置換された末端基を含有するポリマーは、特に銅またはマンガンを含有する触媒を用いる場合酸化カップリング反応混合物の成分のひとつとして適当な第1級または第2級のモノアミンを混入することによって得ることもできる。このようなアミン類、特にジアルキルアミン類、好ましくは $n$ -ブチルアミンやジメチル



この点については、米国特許第4,477,649号の開示が再び開示しており、また米国特許第4,234,705号および第4,482,697号（これらも引用によって本明細書に含まれる）の開示が開示している。このタイプの混合物中のジフェノキノンは最終的に実質的な割合で、多くは末端基としてポリマー中に取込まれる。

上述の条件下で得られる多くのポリフェニレンエーテルでは、ポリマー分子の実質的な割合、典型的にはポリマーの約90重量%もを構成する割合が式IIとIIIのいずれか一方、またはしばしば両方を有する末端基を含有する。しかしながら、別の末端基が存在してもよく、本発明はその最も一般的な意味においてポリフェニレンエーテル末端基の分子構造に依存するものではないと理解すべきである。

以上のことから、本発明での使用が考えられるポリフェニレンエーテルには構造単位や附随的な化学的特徴の炭化に關係なく現在知られているものがすべて包含されることは当業者には明らかであろう。

本発明に従って用いられる官能化化合物は、既に記載したように、アミノ、ヒドロキシ、カルボン酸およびカル

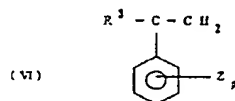
ポリフェニレンエーテル基を含めた官能基と組合せて1個以上の炭素-炭素二重および/または三重結合を含有する。このタイプの化合物の例は、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイミド類(たとえばN-フェニルマレイミドおよび1,4-フェニレン-ビス-N-メチレン- $\alpha$ , $\alpha'$ -ビスマレイミド)、マレインヒドラリド、メチルナディックアンヒドリド、脂肪油(ダイズ油、ヤリ油、アマニ油、ゴマ油)、不飽和カルボン酸(たとえばアクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸およびオレイン酸)、不飽和アルコール類(たとえばアリルアルコールおよびクロチルアルコール)ならびに不飽和アミン類(たとえばアリルアミン)である。好ましい化合物は無水マレイン酸、マレイミド類およびフマル酸であり、特に入手容易性、比較的無害性であること、および皮膚や目を刺激する活性の低いこと理由によって後者が好ましい。

官能化されたポリフェニレンエーテルを便利に製造するには、~~二重~~ブレンドの形成に適合した条件下溶融体を製造するのに充分高い温度で2つの試薬を単にブレンドすればよい。典型的な温度はおよそ230~390°Cの範囲内である。遊離基開始剤が存在しないときにある種の相互作用が起こるという事実、およびその生成物が後述のようにブレンドを相溶性にするのに有用であるということは前述の特開昭59-55452に載りてまったく意外なことである。この特開昭では、比較テストの結果によってこのような生成物はこの目的にとってほとんどまたはまったく役に

できそうもない。最もありそうな主要な反応(もしあれば)は炭素-炭素二重または三重結合と芳香族またはその上の置換基、特に後者との間の熱的に開始される遊離基相互作用であり、その結果官能化剤から誘導された単一の炭素部分および/またはグラフト化された側鎖を含む生成物が生じる。また、式IVのキノン-メチド型の中鎖体の形成の間に生じたアミンと炭素基との反応によるアミン形成も多少起こるであろう。しかし、本発明はどの点においても懸念に依存するものではない。

後にさらに詳しく説明するが本発明の官能化されたポリフェニレンエーテルの主な有用性はポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物の製造にある。これらの組成物はポリスチレンや衝撃改質樹脂のような他の樹脂状材料を含有していてもよく、そのような他の樹脂材料、特に衝撃改質剤を少なくとも1種ポリフェニレンエーテルおよび官能化化合物と共に溶融混合するのが好ましいことが多い。

本明細書中で使用している「ポリスチレン」という用語は次式のモノマーから誘導された構造単位を少なくとも25重量%含有するポリマーからなる樹脂を包含する。



ここで、 $R^1$ は水素、低級アルキルまたはハロゲンであり、

立たないときより述べている。

ポリフェニレンエーテルと官能化化合物の割合は厳格的なものではない。ただし、官能化化合物はポリフェニレンエーテルと比べて少ない割合で使用される。ポリフェニレンエーテル100部につき約0.01~5.0部、好ましくは約0.1~3.0部の官能化化合物が存在することが最も多い。

混合条件としては押出が含まれることが多く、これは組成物に対して実質的な剪断力を供給するスクリュウ式または類似のエクストルーダー内で便利に行なう。場合によっては、エクストルーダーのペントを約20トル以下の真空に引くことができる真空ポンプに繋いでこのエクストルーダー内を排気すると有利であろう。また、時には混合物を1回より多く押出してそれにより効果的な混合を確保すると有利であることもある。

本発明の方法の実施の際に起こる官能化の正確な化学的性質は確かには知られていない。ある程度エステル化反応が無水マレイン酸またはフマル酸のような化合物とポリフェニレンエーテル、特に式IIIの4-ヒドロキシビフェニル末端基上の末端ヒドロキシ基との間で起こると信じられる。もうひとつの可能な反応はマレイン酸、マレイミド、フマル酸などと式IVのキノン-メチド型との間のディールス-アルダー型のものである。しかし、現在の所これらの反応では、官能化されたポリフェニレンエーテルをポリアミドおよびポリエステルと組合せたときのその高い活性を説明

Zはビニル、ハロゲンまたは低級アルキルであり、 $\eta$ は0~5である。これらの樹脂には、スチレン、クロロスチレンおよびビニルトルエンのホモポリマー、スチレンと、アクリロニトリル、ブタジエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ニチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンおよび無水マレイン酸で例示されるモノマーの1種以上とのランダムコポリマー、ならびにブレンドおよびグラフトからなるゴム改質ポリスチレン(ただしこのゴムはポリブタジエンまたはスチレン約98~10%とジエンモノマー約2~3%とのゴム状コポリマーである)が含まれる。これらのゴム改質ポリスチレンには耐衝撃性ポリスチレンすなわちHIPSがある。

ポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物用の衝撃改質剤は業界でよく知られている。これらは通常オレフィン、ビニル芳香族モノマー、アクリル酸およびアルキルアクリル酸ならびにこれらのエステル誘導体、さらには共役ジエンで構成されるグループから選択された1種以上のモノマーから誘導される。特に好ましい衝撃改質剤は室温で弾性を示す天然および合成のポリマー材料を含めたゴム状高分子材料である。これらにはホモポリマーと、ランダム、ブロック、ラジアルブロック、グラフトおよびコア-シェルのコポリマーならびにこれらの組合せを含めたコポリマーが含まれる。

本発明で使用可能なポリオレフィンまたはオレフィンをベースとするコポリマーには、低密度ポリエチレン、高密度

度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、プロピレン-エチレンコポリマーなどが含まれる。別のオレフィンコポリマーとしては、1種以上のα-オレフィン、特にエチレンと、たとえば酢酸ビニル、アクリル酸およびアルキルアクリル酸ならびにこれらのエステル誘導体(たとえばニチレン-アクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチルなど)を含めた共重合可能なモノマーとのコポリマーがある。また、全体または一部を金属イオンで中和することもできるアイオノマー樹脂も通している。

特に有用な1群の衝撃改質剤はビニル芳香族モノマーから誘導されたものである。これらにはA BおよびA B Aタイプのブロックおよびラジアルブロックコポリマーとビニル芳香族共役ジエンコアーシェラフトコポリマーが含まれる。

ビニル芳香族モノマーから誘導される樹脂の特に好ましい亜群は、モノアルケニルアレン(通常はスチレン)ブロックと共役ジエン(たとえばブタジエンもしくはイソプレン)またはオレフィン(たとえばエチレン-プロピレン、エチレン-ブチレン)ブロックとからなり、A BおよびA B Aブロックコポリマーと表わされるブロックコポリマーである。この共役ジエンブロックは部分的または全体的に水素化されていてもよく、その場合その特性はオレフィンブロックコポリマーに似ている。

S)、

ポリ(α-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α-メチルスチレン)、および  
ポリ(α-メチルスチレン)-ポリイソブレン-ポリ(α-メチルスチレン)。

特に好ましいトリブロックコポリマーはシェル(Shell)からカリフレックス(CARIFLEX<sup>®</sup>)、クレートン(KRATON)<sup>®</sup>およびクレートン(KRATON)G<sup>®</sup>として市販されている。

もうひとつの群の衝撃改質剤は共役ジエンから誘導される。共役ジエンを含む多くのコポリマーについては上で既に述べたが、補足的な共役ジエン改質剤樹脂としてはたとえば、ホモポリマーおよび1種以上の共役ジエンのコポリマーがあり、たとえばポリブタジエン、ブタジエン-スチレンコポリマー、イソブレン-イソブチレンコポリマー、クロロブタジエンポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、ポリイソブレンなどが含まれる。エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴムも使用しうる。これらのEPDMの特徴は、主としてエチレン単位からなり、中程度の量のプロピレン単位と約20モル%までの非共役ジエンモノマー単位とを含むことである。多くのそのようなEPDMとその製造方法が米国特許第2,933,480号、第3,000,366号、第3,407,158号、第3,093,621号および第3,379,701号(引用によって本明細書中に含ませる)に開示されている。

他の適切な衝撃改質剤はコアーシェラフト型のグラフトコ

適切なA Bタイプのブロックコポリマーは、たとえば米国特許第3,078,254号、第3,402,159号、第3,297,793号、第3,265,765号および第3,594,452号ならびに英国特許第1,234,741号(これらはすべて引用によって本明細書中に含まれる)に開示されている。典型的な類のA Bブロックコポリマーの例を次に挙げる。

ポリスチレン-ポリブタジエン(S E R)

ポリスチレン-ポリイソブレン、および

ポリ(α-メチルスチレン)-ポリブタジエン。

このようなA Bブロックコポリマーは、フィリップス・ペトロリウム(Phillips Petroleum)のソルブレン(SOLPRENE-商標)を始めとしていくつかの販売元から商品として入手可能である。

また、A B Aトリブロックコポリマーおよびその製造方法ならびに所望であれば水素化は、米国特許第3,149,182号、第3,231,335号、第3,462,162号、第3,287,333号、第3,595,942号、第3,594,523号および第3,842,029号(すべて引用によって本明細書中に含ませる)に開示されている。

トリブロックコポリマーの例としては次のものがある。

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン(S B S)、

ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン(S I

リマーである。一般にこれらは、主として共役ジエンゴム質コアまたは主として架橋アクリレートゴム質コアと、この上で重合された、モノアルケニルアレンおよび/またはアクリル系モノマー単独からかあるいは好ましくはこれと他のビニルモノマーとの組合せから誘導された1種以上のシェルとを有する。このようなコアーシェラフトコポリマーは、たとえばローム・アンド・ハース社(Rohm and Haas Company)から商品名KM-611、KM-653およびKM-330として広く市販されており、米国特許第3,808,180号、第4,034,013号、第4,096,202号、第4,180,494号および第4,292,233号に記載されている。

使用した樹脂の相互侵入顕微鏡造がコアとシェルとの界面を特色づけているコアーシェラフトコポリマーも有用である。この点で特に好ましいのはゼネラル・エレクトリック社(General Electric Company)から入手できるA S Aタイプのコポリマーであり、ジェロイ(GELOY<sup>TM</sup>)樹脂として販売されており、米国特許第3,944,631号に記載されている。

さらに、上述のポリマーおよびコポリマーに、官能基および/または極性もしくは活性の基を有するモノマーが共重合またはグラフトされているものを用いてもよい。最後に、その他の適切な衝撃改質剤としてチオコールゴム、ポリサルファイドゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(たとえばポリプロピレンオキサイド)、ニビクロロヒ

ドリンゴム、エチレン・ブチレンゴム、熱可塑性ポリエステルエラストマーおよび熱可塑性エーテル・エステルエラストマーがある。

衝撃改質剤または他の樹脂状材料の割合は広く変化できる。一般に、ポリフェニレンエーテル100部につき約1～150重量部のスチレンホモポリマーまたはHIPSが使用される。ジブロックまたはトリブロックコポリマーのような衝撃改質剤は通常ポリフェニレンエーテル100部当たり約50部までの量で存在する。

本発明の官能化されたポリフェニレンエーテルの製造を次の実施例で説明する。部とパーセントはすべて重量による。これらの実施例で用いたポリフェニレンエーテルは、数平均分子量が約20,000でクロロホルム中25℃の固有粘度が0.48～0.49 dl/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)であった。

#### 実施例1～3

ポリフェニレンエーテル、無水マレイン酸、および実施例2と3ではトリブロックコポリマーの混合物をヴェルナー・プライザー (Verner-Pfleiderer) 製二軸式エクストルuderで300rpm、285℃で押出した。使用したトリブロックコポリマーは、スチレン・ブタジエン比が27:73で数平均分子量が約74,000の部分的に水素化されたスチレン・ブタジエン・スチレンコポリマーであった。成分の割合を表1に示す。

た。

実施例5 - 実施例1と同様であるが分子量がいくらか大きいトリブロックコポリマー75%、EPDMゴム25%。

実施例7 - 実施例6のトリブロックコポリマー100%。

実施例8 - 実施例1のトリブロックコポリマー75%、実施例6のEPDMゴム25%。

実施例9 - 部分的に水素化されたスチレン・イソブレン(28:72)ジブロックコポリマー75%、実施例6のEPDMゴム25%。

実施例10 - 実施例9のジブロックコポリマー100%。

既に述べたように、本発明の方法によって製造される官能化されたポリフェニレンエーテルはポリフェニレンエーテルとポリアミドおよび線状ポリエステルとのブレンドの製造に有用である。特に、本発明のもうひとつの一面はポリフェニレンエーテル・ポリアミド組成物の製造方法であって、この方法は、

(A) 遊離基開始剤を存在させずに、溶融体中で前記ポリフェニレンエーテルの少なくとも一部を、前記したような官能化用化合物の少なくとも1種と混合して官能化されたポリフェニレンエーテルを生成させ、次いで

(B) この官能化されたポリフェニレンエーテルを少なく

表 1

	部		
	実施例 1	2	3
ポリフェニレンエーテル	100	90	80
無水マレイン酸	1	0.5	0.5
ブロックコポリマー	-	10	20

これらの生成物は所望の官能化されたポリフェニレンエーテルであった。

#### 実施例4～5

ポリフェニレンエーテル49部、実施例1～3のトリブロックコポリマー10部、およびいろいろな割合のフマル酸の混合物をロールミルで30分間タンブル混合し、十分な真空ベントを付したウェルディング・エンジニア (Welding Engineers) 製二軸式エクストルuderで400rpm、および288℃で押出して所望の官能化されたポリフェニレンエーテルを得た。フマル酸の使用した割合は次の通り。

実施例4 - 0.7部

実施例5 - 1.5部。

#### 実施例6～10

実施例1～3と同様な手順によって、ポリフェニレンエーテル48部、フマル酸0.8部および下記の衝撃改質剤12部から官能化されたポリフェニレンエーテルを製造し

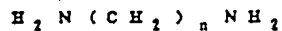
とも1種のポリアミドと溶融混合することからなり、ただし、ポリフェニレンエーテル・ポリアミド組成物用の衝撃改質剤を少なくとも1種前記組成物中にブレンドすることもある。

適したポリアミドは公知の方法のいずれでも製造しうる。たとえば、アミノ基とカルボン酸基との間に少なくとも2個の炭素原子を有するモノアミノ・モノカルボン酸またはそのラクタムを重合するか、あるいは実質的に当量割合の、アミノ基の間に少なくとも2個の炭素原子を含有するジアミンとジカルボン酸とを重合するか、あるいは上に定義したようなモノアミノカルボン酸またはそのラクタムを、実質的に当量割合のジアミンおよびジカルボン酸と共に重合する。(この「実質的に当量」割合という用語は、厳密に当量割合と、得られるポリアミドの粘度を安定化させるためにとられる慣用技術として前記の割合から多少ずれた割合との両者を包含する。)ジカルボン酸はその官能性誘導体、たとえばエステルや酸塩化物の形態で使用してもよい。

ポリアミドの製造に有用な上記モノアミノ・モノカルボン酸またはそのラクタムの例としてはアミノ基とカルボン酸基との間に2～16個の炭素原子を含有する化合物があり、この炭素原子はラクタムの場合には-CO-NH-基と共に環を形成している。アミノカルボン酸およびラクタムの例としてはε-アミノカプロン酸、β-チロラクタム、ビバロラクタム、ε-カプロラクタム、カプリルラクタム、

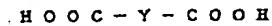
エナントラクトム、ウンデカノラクトム、ドデカノラクトムならびに3-および4-アミノ安息香酸を挙げることができる。

ポリアミドの製造に使用するのに適したジアミンは直鎖と分枝鎖のアルキル、アリールおよびアルカリールジアミンを包含する。そのようなジアミンとしてはたとえば次の一般式で表わされるものがある。



ここでnは2~16の整数である。ジアミンの例としてはトリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン（これが好ましいことが多い）、トリメチルヘキサメチレンジアミン、m-フェニレンジアミンおよびm-キシリレンジアミンがある。

ジカルボン酸は次式で表わされる。

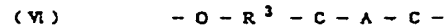


ここでYは炭素原子を少なくとも2個含有する二価の脂肪族または芳香族基である。脂肪族酸の例はセバシン酸、オクタデカン二酸、スベリン酸、グルタル酸、ピメリン酸およびアジピン酸である。イソフタル酸およびテレフタル酸のような芳香族酸が好ましい。

ポリアミドまたはナイロン（こういわれることが多い）の典型例としては、たとえば、ポリアミド-6、66、11、12、63、64、6/10および6/12、ならびにテレフタル酸および/またはイソフタル酸とトリメチル

ヘキサメチレンジアミンとから、アジピン酸とm-キシリレンジアミンとから、アジピン酸、アゼライン酸および2,2-ビス-(p-アミノシクロヘキシル)プロパンから、および、テレフタル酸と4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとから得られるポリアミドがある。それぞれ上記のポリアミドまたはそのプレポリマーの2種以上の混合物および/またはコポリマーも本発明の範囲内である。好ましいポリアミドはポリアミド-6、66、11および12であり、ポリアミド-66が最も好ましい。

官能化されたポリフェニレンエーテルとブレンドしうる線状ポリエステルには熱可塑性ポリ(アルキレンジカルボネート)およびその脂環式の類似体がある。これらは次式の構造単位からなるのが典型である。



ここで、 $R^3$ は炭素原子を約2~10個、普通は約2~6個含有する飽和で二価の脂肪族または脂環式炭化水素基であり、Aは炭素原子を約6~20個含有する二価の芳香族基である。これらは通常、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールまたは1,4-シクロヘキサジメタノールのような少なくとも1種のジオールとイソフタル酸もしくはテレフタル酸のような少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステルとの反応によって製造される。ポリアルキレンテレフタレート、特にポリエ

チレンおよびポリブチレンテレフタレート、とりわけ後者が好ましい。そのようなポリエステルは次の特許に例示されているように業界では公知である。第2,465,319号、第2,720,502号、第2,727,881号、第2,822,348号、第3,047,539号、第3,571,487号、第3,953,394号、第4,128,526号。

ポリアミドまたはポリエステルとブレンドするポリフェニレンエーテルは本発明の方法によって製造された官能化されたポリフェニレンエーテルだけでもよいが、官能化されたポリフェニレンエーテルと官能化されていないポリフェニレンエーテルの両者をブレンド中に含ませることも考えられ、後者は全ポリフェニレンエーテルの約90重量%までの量で存在する。ポリフェニレンエーテル-ポリアミドまたはポリエステルのブレンドは一般にポリフェニレンエーテルを約5~75重量%とポリアミドまたはポリエステルを約25~95%含有する。

ポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物を製造するための本発明の方法によるとこの組成物中には少なくとも1種の既に同定した衝撃改質剤もブレンドする。この衝撃改質剤は、混合操作中のいずれのときに導入してもよいし、または他のブレンド成分の添加と別かもしくは同時に長期間亘って導入してもよい。

しかしながら、衝撃改質剤の添加はポリアミドの添加開始前に完了するのが好ましい。上述の官能化と同時くすな

わちステップA中)に衝撃改質剤の全てをポリフェニレンエーテルとブレンドするとさらに好ましい。

混合は典型的には熔融混合と押出を含む公知の方法によって達成しうる。一つの適切な方法では、第1のエクストルーダー内で、好ましくは既に指図したように衝撃改質剤の存在下で、官能化されたポリフェニレンエーテルを製造し、次いで第2のエクストルーダー内で、ポリアミドと任意の官能化されていないポリフェニレンエーテルを含めた残りの成分とブレンドする。

また、全混合操作をラテラル-フィードエクストルーダー内で実施することも可能である。このエクストルーダーでは成分をいろいろな点で供給することが可能である。これらの条件下では、ポリフェニレンエーテル、官能化剤および好ましくは衝撃改質剤はエクストルーダーの後部で供給し、残りの成分はすべてその出口により近いひとつ以上の点で供給する。

本発明の方法によって製造された官能化されたポリフェニレンエーテルがポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物の特性に及ぼす影響を次の実施例で説明する。

#### 実施例1

300rpm、235℃にてヴェルナー-ブフライデラー(Vornor-Pflaender)製の二軸式エクストルーダーで押出すことにより、実施例1の官能化されたポリフェニレンエーテルを、官能化されていないポリフェニレンエーテル、



表 II

実施例 5 コントロール

ポリフェニレンエーテル:		
未官能化	24.5	49
実施例 1 の生成物	24.5	—
ポリアミド	41	41
ブロックコポリマー	10	10
無水マレイン酸	—	0.25
破断時引張強さ (MPa)	59	59
破断時伸び (%)	55	63
ノッチ付アイゾット衝撃強さ (ジュール/㎡)	332	240
落下ダーツ衝撃 (ジュール)	220 ±	170

\* 破断せず

表 II の結果は、本発明の方法によって製造された官能化ポリフェニレンオキサイドを用いて得られる衝撃強さに関する利点を示している。

## 実施例 12 ~ 13

実施例 6 に記載のように押出すことによって、実施例 2 ~ 3 の生成物を含有するポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物を製造した。相対割合とパラメーターを表 III に示す。コントロールは同様に調製されたが官能化ポリフェニレンエーテルを含有しないブレンドである。

表 III の結果は、衝撃強さ改良剤と組合せた官能化ポリフェニレンエーテルの割合によって得られる引張強さの改善を示している。ほとんどの場合に落下ダーツ衝撃も改良され、さらに実施例 13 の場合にはアイゾット衝撃強さも改良される。

## 実施例 14 ~ 15

成分をロールミル上で 30 分間タンブル混合し、充分な真空ベントを備えた 400 rpm で 288 °C のウェルディング・エンジニアズ (Welding Engineers) 型二軸式エクストルーダーで押出すことによって、実施例 4 ~ 5 の官能化されたポリフェニレンエーテルを実施例 11 のポリアミドおよび実施例 1 ~ 3 の衝撃改良剤と共に含有するポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物を製造した。相対パラメーターと試験結果を表 IV に示す。コントロールは、未官能化ポリフェニレンエーテルを用い、ブレンド中にフマル酸を入れて同様に製造した。

ポリアミドおよび衝撃改良剤と共に含有するブレンドを製造した。ポリアミドは数平均分子量が約 20,000 で乾燥後の含水分が 0.2 重量%未満の予め乾燥したポリアミド-86 であった。衝撃改良剤は、スチレン-ブタジエン比が 28:72 で数平均分子量が約 80,000 の水素化されていないスチレン-ブタジエン-スチレントリブロッコポリマーであった。

相対割合とパラメーターを、官能化されていないポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸を用いた対照 (コントロール) と比較して表 II に示す。成分の割合は重量部である。

表 III

実施例 コントロール

	12	13	A	B	C	D
ポリフェニレンエーテル:						
未官能化	--	--	45	45	45	45
実施例 2 の生成物	50.25	--	--	--	--	--
実施例 3 の生成物	--	55.25	--	--	--	--
ポリアミド	50	45	45	45	45	45
ブロックコポリマー	--	--	10	10	10	10
無水マレイン酸	--	--	0.25	0.05	0.2	1.0
熱安定剤	0.4	0.4	0.4	--	--	--
破断時引張強さ (MPa)	70.1	81.2	81.7	52.9	58.3	54.9
破断時のび (%)	42	72	45	35	52	81
ノッチ付アイゾット衝撃強さ (ジュール/㎡)	220	605	145	157.5	217.5	252.5
落下ダーツ衝撃 (ジュール)	210	217	133	82	215	189

	14	15	A	B	C
ポリフェニレンエーテル組成物:					
未官能化	--	--	49	49	49
実施例4の生成物	59.7	--	--	--	--
実施例5の生成物	--	80.5	--	--	--
ポリアミド	41	41	41	41	41
ブロックコポリマー	--	--	10	10	10
フマル酸	--	--	0.18	0.36	0.7

ノッチ付アイソット衝撃強さ

(ジュール/m)	748	721	<50	<50	<50
----------	-----	-----	-----	-----	-----

これらの実施例では、衝撃を改良するポリマーと組合せて、本発明の方法に従った官能化ポリフェニレンエーテルを調合した効果が明らかである。

## 実施例15-20

ポリアミド-58を類似のポリアミド-8に替えて実施例11-15の手順によってブレンドを製造する。同等の結果が得られる。

## 実施例21-25

実施例11と同様な手順によって、官能化ポリフェニレンエーテル(衝撃改良剤含有)58、6部を40部のポリ

アミド-66および0.4部のヒンダードフェノール安定剤と共に押出した。押出物を成形して試験片とし、各種の物理的特性を測定した。同じ成分をブレンドして一回だけ押出したコントロールと比較した。結果を表Vに挙げる。対応するコントロールは「C」で示す。

表 V

実施例	21	21C	22	23	23C	24	24C	25
官能化ポリフェニレンエーテル	11	--	12	13	--	14	--	15
ノッチ付アイソット衝撃強さ (ジュール/m)	577	48	587	443	198	523	150	545
引張強さ (MPa)	50	50	52	50	51	51	50	50
引張降伏 (MPa)	58	40	59	54	54	59	48	57
伸び (%)	81	25	42	88	77	42	80	40
熱変形温度 (°C)	186	184	183	181	188	189	187	190

ここでも再び、本発明のブレンド方法の結果得られる改良された衝撃強さが明らかである。

## 国際調査報告

International Application No. PCT/US 86/01511

IPC: C 03 C 65/46; C 08 L 71/04; C 08 L 77/00; C 08 L 67/02

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: C 08 G; C 08 L

EXAMINER'S REPORT

1. SUMMARY OF THE INVENTION

2. STATE OF THE ART

3. DISCUSSION OF THE INVENTION

4. CLAIMS

5. ABSTRACT

6. REFERENCES

7. OTHER INFORMATION

8. SIGNATURE

9. DATE

10. PLACE

11. NAME

12. ADDRESS

13. TELEPHONE

14. TELETYPE

15. FAX

16. E-MAIL

17. OTHER CONTACT INFORMATION

18. OTHER INFORMATION

19. OTHER INFORMATION

20. OTHER INFORMATION

21. OTHER INFORMATION

22. OTHER INFORMATION

23. OTHER INFORMATION

24. OTHER INFORMATION

25. OTHER INFORMATION

26. OTHER INFORMATION

27. OTHER INFORMATION

28. OTHER INFORMATION

29. OTHER INFORMATION

30. OTHER INFORMATION

31. OTHER INFORMATION

32. OTHER INFORMATION

33. OTHER INFORMATION

34. OTHER INFORMATION

35. OTHER INFORMATION

36. OTHER INFORMATION

37. OTHER INFORMATION

38. OTHER INFORMATION

39. OTHER INFORMATION

40. OTHER INFORMATION

41. OTHER INFORMATION

42. OTHER INFORMATION

43. OTHER INFORMATION

44. OTHER INFORMATION

45. OTHER INFORMATION

46. OTHER INFORMATION

47. OTHER INFORMATION

48. OTHER INFORMATION

49. OTHER INFORMATION

50. OTHER INFORMATION

51. OTHER INFORMATION

52. OTHER INFORMATION

53. OTHER INFORMATION

54. OTHER INFORMATION

55. OTHER INFORMATION

56. OTHER INFORMATION

57. OTHER INFORMATION

58. OTHER INFORMATION

59. OTHER INFORMATION

60. OTHER INFORMATION

61. OTHER INFORMATION

62. OTHER INFORMATION

63. OTHER INFORMATION

64. OTHER INFORMATION

65. OTHER INFORMATION

66. OTHER INFORMATION

67. OTHER INFORMATION

68. OTHER INFORMATION

69. OTHER INFORMATION

70. OTHER INFORMATION

71. OTHER INFORMATION

72. OTHER INFORMATION

73. OTHER INFORMATION

74. OTHER INFORMATION

75. OTHER INFORMATION

76. OTHER INFORMATION

77. OTHER INFORMATION

78. OTHER INFORMATION

79. OTHER INFORMATION

80. OTHER INFORMATION

81. OTHER INFORMATION

82. OTHER INFORMATION

83. OTHER INFORMATION

84. OTHER INFORMATION

85. OTHER INFORMATION

86. OTHER INFORMATION

87. OTHER INFORMATION

88. OTHER INFORMATION

89. OTHER INFORMATION

90. OTHER INFORMATION

91. OTHER INFORMATION

92. OTHER INFORMATION

93. OTHER INFORMATION

94. OTHER INFORMATION

95. OTHER INFORMATION

96. OTHER INFORMATION

97. OTHER INFORMATION

98. OTHER INFORMATION

99. OTHER INFORMATION

100. OTHER INFORMATION

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/US 86/01511 (SA 14129)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 16/11/86.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0121974	17/10/84	AU-A- 2677284	16/10/84
		HC-A- 8301284	01/11/84
		JP-A- 59230053	24/12/84
US-A- 4391950	05/07/81	None	
DE-A- 3117514	02/12/82	None	
US-A- 3652710	28/03/72	None	
EP-A- 0024120	25/02/81	JP-A- 56026913	16/03/81
		US-A- 4115086	09/02/82
		CA-A- 1135383	18/10/83
		JP-A- 56047432	30/04/81
		JP-A- 57010642	10/01/82
US-A- 4400741	15/07/86	WD-A- 8402086	10/01/86
		EP-A- 0195815	01/10/86

For more details about this annex, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82